

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-8330

⑬ Int. Cl.⁴
C 08 J 9/04
C 08 L 27/06
// (C 08 L 27/06
33:10)

識別記号
C E V

庁内整理番号
6670-4F
7349-4J

⑭ 公開 昭和60年(1985)1月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 発泡性塩化ビニル系樹脂組成物

川崎市高津区蟹ヶ谷308

⑯ 特 願 昭58-115056

⑰ 出 願 人 日本ゼオン株式会社

⑱ 出 願 昭58(1983)6月28日

東京都千代田区丸の内2丁目6

⑲ 発 明 者 鈴木武士

番1号

明 細 書

1. 発明の名称

発泡性塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

平均重合度500~800の塩化ビニル系樹脂に熱分解型有機発泡剤、熱分解型無機発泡剤、メタクリル酸エステル系樹脂、及び充填剤を配合してなることを特徴とする発泡性塩化ビニル系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、平均重合度500~800の塩化ビニル系樹脂に熱分解型有機発泡剤、熱分解型無機発泡剤、メタクリル酸エステル系樹脂及び充填剤を配合してなる、表面充沢に優れ、かつ表面硬度の高いスキャン層を有する高発泡性塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

塩化ビニル系樹脂は、良好な物理的、化学的性質を有しているため、発泡成形品として絶縁等に適用するには好適な材料である。しかし、塩化ビ

ニル系樹脂に一般に使用されているアゾジカルボンアミド、スルホニルヒドラジド等の熱分解型有機発泡剤あるいは重炭酸ソーダ等の熱分解型無機発泡剤を単純に添加して押出成形に供しても、(1)成形品表面の肌荒れが激しく、良好なスキャン層が得られない。(2)発泡倍率を上げるために発泡剤添加量を増やすと(3)有機発泡剤の場合、一般に塩化ビニル系樹脂の熱安定性を極端に悪化させ、実用的な成形に供することができない。(4)無機発泡剤の場合、発泡セルが粗くなり、強度、外観等が著しく劣ることになる。更に、(3)有機発泡剤、無機発泡剤を問わず、塩化ビニル系樹脂の押出発泡成形の場合、発泡剤の分解によつて生成したセルは、再融着したり、破壊したりすることが多く、成形品に空洞、凹凸、層割れ、収縮等の不都合を生じ均一微細なセル構造とならない。

かかる不都合の基本的原因は、塩化ビニル系樹脂の再融粘度特性が良好でないことにあるとされており、これを改良する方法として例えば、(1)発泡助剤を添加することにより発泡剤の分解温度を

密えて、有効に発泡セルを生ぜしめる方法、および②塩化ビニル系樹脂に改質用助剤を添加する方法などが実用化されている。しかし、①の発泡助剤、例えばサリチル酸、ステアリン酸、フタル酸等の有機酸およびこれら有機酸の金属塩、とくに亜鉛塩等を添加する方法は、ジニトロソペンタメチレンテトラミン等の一部の発泡剤に対して分解温度を低下させる効果があるだけであり、しかもつばらペーストゾルの発泡成形用に限られており、硬質塩化ビニル系樹脂の押出成形には効果的に適用できる方法とはいえない。また、②の塩化ビニル系樹脂の改質助剤、例えば可塑剤やアクリル酸系樹脂を添加する方法のうち、可塑剤を添加する方法は、塩化ビニル系樹脂の溶解特性を改良し均一微細な発泡セルを賦与させるためには相当量の可塑剤の添加を必要とするため、得られる発泡成形品は、半硬質ないし軟質となり、弾性率の高い硬質発泡成形品は得ることができない。一方、アクリル酸系樹脂を添加する方法は、塩化ビニル系樹脂溶解時の樹脂強度を向上させ、発泡剤

の分解によつて生じた発泡セルの膜強度を保持し、発泡セルの再融着や、破壊を防止することにより均一なセル構造を得ようとするものである。しかし、この方法においても、単独に発泡剤との組合わせて押出成形に供しても均一微細な発泡セルを有する成形品は得られないか、または得られてもその発泡セルが成形品表面まで現われるため、表面光沢に優れ、かつ硬度の高いスキャン層は保ちえない。この場合にはサイジングダイスを用いても表面が滑らかになる程度でスキャン層はつくることができない。

したがって、本発明の目的は、均一微細な発泡セル構造を有し、かつ、表面光沢に優れるとともに高い表面硬度であるスキャン層を有する、高発泡塩化ビニル系樹脂成形品を与える組成物を提供することにある。

本発明のこの目的は、平均重合度500~800の塩化ビニル系樹脂に、熱分解型有機発泡剤、熱分解型無機発泡剤、メタクリル酸エステル系樹脂及び充填剤を配合してなることを特徴とする発泡

性塩化ビニル系樹脂組成物によつて達成される。

本発明において使用される塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル単独重合体；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-エチレン-酢酸ビニル共重合体などの塩化ビニル系共重合体；エチレン-酢酸ビニル共重合体又はエチレン-プロピレン系共重合体などに塩化ビニルをグラフト重合させた塩化ビニル系グラフト共重合体などが挙げられる。その平均重合度(JIS K-6721)は、500~800、好ましくは600~700である。本組成物の成形条件、発泡倍率等により若干の差異はあるが、平均重合度が800を越えると、一般に溶解粘度が高く発泡セルが不均一となるとともに微細な発泡セルが得られない。一方、平均重合度が500未満の場合には、比較的溶解粘度が低く発泡しやすいが、発泡後の冷却工程などで収縮しやすいので、得られる発泡成形品は、発泡倍率が上がらないばかりでなく、強度等の物理的特性が悪く使用に耐えられない。

本発明において使用される熱分解型有機発泡剤としては、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテトラフルアミド等のニトロソ化合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソプロピロニトリル等のアゾ化合物、ベンゼンスルホンヒドラジド、R-オキシビス(ベンゼンスルホンヒドラジド)、トルエンスルホンヒドラジドおよび同誘導体等のスルホンヒドラジド類およびこれらのものを主成分とするものが挙げられる。これらの化合物のうち毒性、発泡性等の観点からアゾ系化合物が特に好ましい。また熱分解型無機発泡剤としては、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等およびこれらのものを主成分とするものが挙げられる。これらのうち毒性、発泡性等の観点から重炭酸ナトリウムが特に好ましい。発泡剤として有機系の発泡剤だけを用いた場合は、微細な発泡セルは発現するが、高発泡倍率になると表面にスキャン層をつくるのが難しく、逆に無機系の発泡剤だけを用いた場合は、微細な発泡セ

ルを発現するのが難かしい。本発明により両者を併用することにより、微細均一な発泡セル造および表面にスキン層を有する成形品が得られるのである。発泡剤の添加量は、塩化ビニル系樹脂100重量部当たり、有機発泡剤は通常0.05～1.0重量部、好ましくは0.1～0.5重量部、無機発泡剤は通常0.1～5.0重量部、好ましくは0.5～3.0重量部とされる。これらの発泡剤の添加量は、所望する発泡成形品の発泡倍率や物理的特性から決定すればよいが、有機発泡剤および無機発泡剤の添加量が各々0.05重量部および0.1重量部未満の場合は、有効な発泡倍率は得られがたい。また、有機発泡剤を1.0重量部越えて添加すると組成物の熱安定性が悪化するので実用性が低くなる。一方、無機発泡剤の添加量が5.0重量部を越えると、微細な発泡セルは得られない。

本発明において用いられるメタクリル酸エステル系樹脂としては、ポリメチルメタクリレートあるいはメチルメタクリレートを塩化ビニルとすると、これと、エチルアクリレート、アクリルニトリル等

との共重合樹脂が用いられる。発泡セル特性及び成形性の点でメタクリル酸エステル系樹脂の好ましい重合度は、ポリメチルメタクリレート換算で2000～30000である。このメタクリル酸エステル系樹脂は、塩化ビニル系樹脂の溶解粘度特性を改良し、本組成物を発泡させてセル構造を付与する際、塩化ビニル系樹脂の伸びを大きくすることによりセルの膜強度を保持し、発泡セルの破壊を防止するものである。使用量は塩化ビニル系樹脂100重量部当たり通常0.5～3.0重量部、好ましくは1～2.0重量部である。添加量が0.5重量部未満の場合は、発泡セル生成時の膜強度を保持することができないため、発泡セルはいづたん生成しても破壊したり、再融着したりするものが多く、均一微細な発泡セル構造は得られない。一方、添加量が3.0重量部を越えると、溶解粘度が増加し、塩化ビニル系樹脂の発熱が生じたり、均一な発泡セルが生成しないという不都合が生じる。

本発明においては、炭酸カルシウム、タルク、

クレイ、アスベスト及びシリカなどを充填剤として使用することにより、得られる発泡成形品の表面硬度を増すとともに、表面の肌荒れの防止を図ることができ、また、発泡セル生成時の核形成剤となりうる。充填剤の平均粒径は、発泡成形品表面の肌荒れ防止及び均一微細な発泡セルの生成の点から15μ以下であることが好ましい。充填剤の使用量は塩化ビニル系樹脂100重量部当たり通常1～2.0重量部、好ましくは3～1.0重量部である。添加量が1重量部未満であると、発泡成形品の表面状態が悪く肌荒れが生じるばかりでなく、核形成剤としての機能が果し得ず、不均一な発泡セル構造をとるとともに表面硬度も低くなる。また、2.0重量部を越えると溶解時の粘度が増加するとともに溶解樹脂の強度が低下し、生成した発泡セルの膜の形状保持ができなくなり、膜の破壊を生ぜしめる原因となる。

本発明の組成物を成形するに際しては、前記各成分のほか、塩化ビニル系樹脂用の通常の金属石けん等の熱安定剤を添加する必要があるほか、

成形品の物理的特性を阻害しない範囲で可塑剤、着色剤、難燃剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線防止剤等を適宜添加してもよい。成形方法は特に制限されないが、通常は押出成形法が採用されることが多い。

本発明の組成物により得られた発泡成形品は、均一微細な発泡セルを有するとともに、表面光沢に優れ、また高い表面硬度を有するものである。特に、その特性を活かした断熱製品、異形製品等としての建材用途に極めて有用である。

以下、実施例により本発明を説明する。なお、各配合成分の部数は重量基準である。また、発泡成形品の評価は下記に依つた。

熱安定時間：下記条件で組成物が熱分解（トルクが急上昇）するまでの時間。
本条件では15分以上であればよい。

試験機	ブラベンダー・ブラストグラフ
チャンバー容量	50cc
コンタクト充填量	45.7cc

混練温度 190℃
 ローター回転数 50rpm
 発泡セル状態: 均一性、微細性をA(優)、B(良)、
 O(可)の三段階で評価。
 表面の硬さ: 5段階評価。5が最も硬い。
 表面性状: 5段階評価。5が最良。
 収縮度: 5段階評価。5が最も低収縮。

成形温度 U, 160~180℃
 U, 150~170
 R 150~170
 D^{*} 140~160
 ダイス形状 10mm×10mm角
 ランド長さ 100mm

第 1 表

実施例 1

第 1 表に示す塩化ビニル系樹脂 100 部にアゾジカルボンアミド 0.10 部、重炭酸ナトリウム 1.2 部、メチルメタクリレート/エチルアクリレート (93/7) 共重合体 10 部、炭酸カルシウム (平均粒径 0.8μ) 5 部、ジブチル錫マレート系安定剤 2 部及びステアリン酸 1 部を添加し、ヘンシェルミキサーで均一に混合した。得られた組成物の一部を熱安定性試験に供し、残りを下記の条件による押出成形に供した。結果を第 1 表に示す。

シリンダー径 φ40mm L/D=22 U-R=24
 成形温度 U, 150~160℃

実験番号	1*	2	3	4	5*	6
塩化ビニル系樹脂	ポリ塩化ビニル	同左	同左	同左	同左	塩化ビニル/酢酸ビニル (97/3) 共重合体
重合度	480	550	450	710	1050	600
熱分解時間 (分)	42	37	33	25	20	20
発泡倍率	2.1	3.9	4.1	3.8	2.2	3.2
発泡セル状態	B	A	A	A	B	A
表面スキャン層の有無	無	有	有	有	有	有
表面の硬さ	3	4	5	5	3	4
表面性状	3	5	5	5	1	4
収縮度	2	5	5	5	4	4

* 比較例

第 1 表より、本発明組成物 (実験番号 2, 3, 4, 6) は優れた発泡成形品を与えることがわかる。なか、実験番号 1 は、表面スキャン層の形成が難しく成形品の収縮度が大きく発泡倍率は上昇しにくい。また、実験番号 5 においては、表面性状が悪く (ブレーカーラインが残る)、発泡倍率も上昇しにくい。

比較例

実施例 1 実験番号 3 で用いた配合成分のうちいずれかを無添加としたほかは同様の実験を行った。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

実験番号	1	2	3	4
無添加とした配合成分	アゾジカルボンアミド	重炭酸ナトリウム	メチルメタクリレート/エチルアクリレート共重合体	炭酸カルシウム
熱分解時間 (分)	45	3.1	40	27
発泡倍率	3.1	1.7	1.4	3.5
発泡セル状態	C	A	C	B
表面スキャン層の有無	有	有	無	有
表面の硬さ	5	5	4	4
表面性状	3	5	1	1
収縮度	5	5	1	5

* 発泡ガスがセル中で保持されず、側面外へ放出されてしまい、成形品は極端に収縮すると共に表面凹凸がはげしく剛度が不満足である。

第 2 表より、表示のいずれかの成分が欠けると、優れた発泡成形品が得られないことがわかる。

実施例 2

実施例 1 実験番号 3 で用いたアゾジカルボンアミドをジニトロソペンタメチレンテトラミンに、メチルメタクリレート/エチルアクリレート共重合体をポリメチルメタクリレートとしたほかは同様の実験を行った。結果を第 3 表に示す。

実施例 3

実施例 1 実験番号 3 で用いた重炭酸ナトリウムの代りに重炭酸アンモニウムを 1.2 部、炭酸カルシウムの代りにタルクを 5 部用いたほかは同様の実験を行った。結果を第 3 表に示す。

第 3 表

	実施例 2	実施例 3
熱分解時間 (分)	28	30
発泡倍率	3.6	3.6
発泡セル状態	A	A
表面スキャン層の有無	有	有
表面の硬さ	5	5
表面性状	5	4
収縮度	4	5

第3表より実施例2, 3においても、優れた発泡成形品が得られることがわかる。

実施例4

実施例1実験番号3で用いた配合成分を第4表に示すとおりに変換したほかは同様の実験を行った。結果を第4表に示す。

第4表

実験番号	1	2	3	4
変換した配合成分とその部数	アソジカル ボンアミド 0.5	炭酸ナトリウム 5	メチルメタクリレート /エチルメタクリレート 共重合体 20	炭酸カルシウム 1.5
熱分解時間(分)	19	54	23	50
発泡倍率	3.4	3.8	3.6	3.2
発泡セル状態	A	A	A	A
炭素スキャン線の有無	有	有	有	有
表面の硬さ	4	5	5	5
表面性状	5	4	5	5
収縮率	4	5	5	4

第4表より明らかとなおりのいずれの場合にも、優れた発泡成形品が得られた。

特許出願人 日本セオン株式会社